

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-232133

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl.

H01F 7/02

H01F 41/02

(21)Application number : 08-033266

(71)Applicant : SANEI KASEI KK

(22)Date of filing : 21.02.1996

(72)Inventor : SEKINE SHIGENOBU  
SATO KOJI

(54) FLEXIBLE PERMANENT MAGNET SHEET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible permanent magnet sheet which is applicable to health appliances, stationery, toys and the like utilizing magnetic power, and a method for manufacturing the sheet.

SOLUTION: The permanent magnet sheet comprises a flexible polyurethane resin sheet containing diffused permanent magnet powder which is needle-type iron powder covered with cobalt, neodymium oxide, neodymium and baron, or diffused permanent magnet powder which is needle-type iron powder covered with cobalt, nickel, neodymium oxide, neodymium and boron. The permanent magnet material powder which is the needle-type iron powder covered with cobalt, neodymium oxide, neodymium and baron, or the permanent magnet material powder which is the needle-type iron powder covered with cobalt, nickel, neodymium oxide, neodymium and boron is mixed with polyisocyanate and polyol, and a foaming agent and catalyst is added to the mixture so as to cause reaction between the polyisocyanate and polyol, thus the mixture is formed into a sheet. Then the sheet is magnetized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-232133

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	7/02		H 0 1 F	7/02
	41/02		41/02	B E G

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-33266

(22) 出願日 平成8年(1996)2月21日

(71) 出願人 596023784  
三栄化成株式会社  
東京都中央区日本橋三丁目1番8号  
(72) 発明者 関根 重信  
東京都葛飾区東立石2-19-9  
(72) 発明者 佐藤 廣治  
東京都港区六本木5-7-4  
(74) 代理人 弁理士 青麻 昌二

(54) 【発明の名称】 柔軟な永久磁石シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 柔軟な永久磁石シート及びその製造方法である。

【構成】 針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末が柔軟なポリウレタン樹脂シート中に分散しているものである。針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末とポリイソシアネート及びポリオールを混合し、発泡剤及び触媒を加えてポリイソシアネートとポリオールを反応させ、シート状に成形したのち帯磁させることにより得られる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末が柔軟なポリウレタン樹脂シート中に分散していることを特徴とする柔軟な永久磁石シート。

【請求項2】 針状鉄粉が、 $\text{FeOOH}$ （ゲータイト）針状結晶を水素含有ガス中で加熱し還元することにより得られたものである請求項1に記載の柔軟な永久磁石シート。

【請求項3】 シートが平板状に成形されたものである請求項1に記載の柔軟な永久磁石シート。

【請求項4】 シートが筒状に成形されたものである請求項1に記載の柔軟な永久磁石シート。

【請求項5】 針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末とポリイソシアネート及びポリオールを混合し、発泡剤及び触媒を加えてポリイソシアネートとポリオールを反応させ、シート状に成形したのち帯磁させることを特徴とする柔軟な永久磁石シートの製造方法。

【請求項6】 針状鉄粉として $\text{FeOOH}$ （ゲータイト）針状結晶を水素含有ガス中で加熱し還元することにより得られたものを使用する請求項5に記載の柔軟な永久磁石シートの製造方法。

【請求項7】 永久磁石原料粉末が、 $\text{FeOOH}$ （ゲータイト）針状結晶に水溶性コバルト塩または水溶性コバルト塩と水溶性ニッケル塩、及び水溶性ネオジム塩を添加して $\text{FeOOH}$ 針状結晶の表面に付着させ、空気又は酸素富化ガス中で焼成処理し、更に金属ネオジム粉末及びホウ素粉末を添加混合して水素含有ガス中で還元処理を行うことにより得られたものである請求項5に記載の柔軟な永久磁石シートの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁力を利用する健康器具、文房具、玩具などに応用するに適した柔軟な永久磁石シートに関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 柔軟な永久磁石シートとしては、永久磁石原料粉末とゴムを混合してシート状に成形し帯磁させたゴム磁石があるが、曲面、凹凸面に添って貼着できるほどには柔軟でなく、また永久磁石原料粉末の混合限度が小さいので十分な磁力が得られない。一方、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂などをバインダーとして用いて永久磁石原料粉末を成形し帯磁させたプラスチック磁石は柔

軟性に欠ける。エレキバン、磁気枕のような磁気健康具は、硬いペレット状の永久磁石を使用しており、触感が硬く、また面として均一な磁力を与えることができない。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、柔軟な永久磁石シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に関わる柔軟な永久磁石シートは、針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末、又は針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石粉末が柔軟なポリウレタン樹脂シート中に分散していることを特徴とする。このような柔軟な永久磁石シートは、針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末とポリイソシアネート及びポリオールを混合し、発泡剤及び触媒を加えてポリイソシアネートとポリオールを反応させ、シート状に成形したのち帯磁させることにより製造される。

##### 【0005】

【発明の実施の形態】 柔軟なポリウレタン樹脂シートは、ポリイソシアネート及びポリオールを混合し、発泡剤及び触媒を加えてポリイソシアネートとポリオールを反応させ、シート状に押し出して成形する。ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート（TDI）のような芳香族系ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のような脂肪族系ポリイソシアネートのいずれでも使用できる。ポリオールとしては、ポリプロピレングリコールのようなポリエーテルポリオールが好ましく用いられるが、使用目的によってはポリエステルポリオールを用いることもできる。触媒としてはジブチルチンジラウレートのような有機金属系、又はトリエチレンジアミンのような3級アミン類、発泡剤としては水又はフルオロカーボン類を用いる。原料の選択、使用割合、発泡条件などを選択により、任意の密度、任意の柔軟性を有するポリウレタン樹脂シートを製造できる。これは当業者にとって周知の技術である。

【0006】 本発明においては、ポリイソシアネート及びポリオールを混合し、発泡剤及び触媒を加えてポリイソシアネートとポリオールを反応させる際に、針状鉄粉の表面に金属コバルト及び金属ニッケルの内の少なくとも1種、酸化ネオジム、金属ネオジム並びにホウ素を存在させた永久磁石原料粉末を混合する。永久磁石原料粉末としてはフェライト系、 $\text{Al-Ni-Co}$ 系、 $\text{Fe-}$

B-Nd系など、各種のものが公知であるが、従来の永久磁石原料粉末はポリウレタン原料混合物とのなじみが悪く、均質な混合組成物が得られない。その結果、得られたポリウレタン樹脂シート中には永久磁石原料粉末が不均一に分散し、磁力の分布が不均一になるばかりでなく、引き裂き強度が低下する。これに対して針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末、または針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在している永久磁石原料粉末はポリウレタン原料混合物とのなじみが良く、均質な混合組成物が得られる。その結果、得られたポリウレタン樹脂シート中には永久磁石粉末が均一に分散し、磁力の分布が均一になるばかりでなく、引き裂き強度が維持できる。別の観点からは、同じ引き裂き強度ならばより多くの永久磁石原料粉末を混合でき、より強力な永久磁石シートが得られる。永久磁石原料粉末とポリウレタン原料混合物との混合比率は、永久磁石シート中の永久磁石原料粉末が20～90重量%、好ましくは30～80重量%になるようにするのが良い。

【0007】本発明で使用する永久磁石原料粉末は、針状鉄粉の表面に金属コバルト、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在するもの、又は針状鉄粉の表面に金属コバルト、金属ニッケル、酸化ネオジム、金属ネオジム及びホウ素が存在するものである。金属コバルトは針状鉄粉に対し1～15重量%、金属ニッケルは針状鉄粉に対し0～5重量%、酸化ネオジムは針状鉄粉に対し1～20重量%、金属ネオジムは針状鉄粉に対し1～20重量%、ホウ素は針状鉄粉に対し0.1～2重量%存在させることが好ましい。

【0008】針状鉄粉はFeOOH（ゲータイト）を水素雰囲気下で300～500℃に加熱し水素還元することにより得られる長さ10μm以下、幅がその10分の1程度のものが好ましい。また金属ネオジム粉末の平均粒径はミクロン（μm）オーダーのもの、ホウ素粉末の平均粒径もミクロンオーダーのものが好ましい。

【0009】本発明の永久磁石原料粉末は、FeOOH（ゲータイト）針状結晶に水溶性コバルト塩又は水溶性コバルト塩と水溶性ニッケル塩、及び水溶性ネオジム塩を添加してFeOOH針状結晶の表面に付着させ、アルカリ中和及び水洗後、空気又は酸素富化ガス中で焼成処理し、更に金属ネオジム粉末及びホウ素粉末を添加混合して水素含有ガス中で還元処理を行うことにより得られる。粒度を調整する必要があるときは還元処理後粉砕する。水溶性コバルト塩としては硝酸コバルト、水溶性ニッケル塩としては硝酸ニッケル、水溶性ネオジム塩としては硝酸ネオジムを使用することが好ましい。焼成処理は400～450℃で3～4時間、還元処理は300～500℃で5～6時間行うことが好ましい。アルカリ中和で水溶性コバルト塩は水酸化コバルトに、水溶性ニッ

ケル塩は水酸化ニッケルに、水溶性ネオジム塩は水酸化ネオジムになり、FeOOH針状結晶に付着する。次の焼成処理でFeOOH針状結晶は針状酸化鉄（ヘマタイト）、水酸化コバルトは酸化コバルト、水酸化ニッケルは酸化ニッケル、水酸化ネオジムは酸化ネオジムになる。これに更に金属ネオジム粉末及びホウ素粉末を添加混合して水素含有ガス中で還元処理を行うと針状酸化鉄は針状鉄粉に、酸化コバルトは金属コバルト酸化ニッケルは金属ニッケルになるが、酸化ネオジムはそのままである。

【0010】上記の方法により製造された永久磁石原料粉末は空気中の酸素により酸化され易いので、還元処理後、微量、例えば0.5%の酸素を含有する窒素ガスに常温で数時間接触させ、針状鉄粉、金属コバルト、金属ニッケル及び金属ネオジムの表面に酸化皮膜を形成させる安定化処理を行うことが望ましい。

【0011】形状は、平らな一枚のシート状、あるいは筒状など、使用目的に応じて任意の形状にすれば良い。

【0012】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

#### 【0013】

【実施例1、2】ポリエーテルポリオール混合物100重量部、反応当量のトリレンジイソシアネート（36重量部）の混合物に、表1に示す組成の永久磁石原料粉末140重量部を混合し、アミン触媒1.2重量部及び発泡剤としての水2.5重量部を加えて反応させ、厚さmmのシート状に成形した後帯磁させた。実施例1のシートも実施例2のシートも、永久磁石粉末はポリウレタン樹脂中に均一に分散しており、しかもシートは柔軟であった。

#### 【0014】

【表1】

		実施例 1	実施例 2
成分	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	7	7
	Nd (wt.%)	5	5
	B (wt.%)	0.5	0.5
	Al (wt.%)	0	2
	Co (wt.%)	5	5
	Ni (wt.%)		1.8
	針状Fe	残り	残り

#### 【0015】

【発明の効果】本発明により得られる柔軟な永久磁石シートは、曲面や凹凸面にも貼着できるほどに柔軟で、人体の局部に貼付するエレキバンや磁気枕などの磁気健康具に使用した場合、異物感が無く、快適に使用できる。

枕カバーやサポーターなどへの応用も期待できる。